

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 2 年    9 月 3 0 日  
Date of Application:

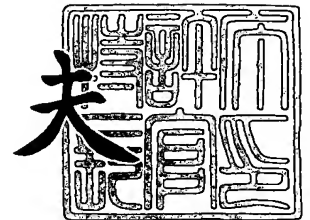
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 2 - 2 8 7 4 4 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                    [ J P 2 0 0 2 - 2 8 7 4 4 7 ]

出      願      人                    株式会社フジミインコーポレーテッド  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 0 2 7 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 PY20021591

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/14 550  
H01L 21/304 622

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株  
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 高見 信一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000236702

【氏名又は名称】 株式会社 フジミインコーポレーテッド

【代理人】

【識別番号】 100068755

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 博宣

【選任した代理人】

【識別番号】 100105957

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002956

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110535

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 研磨用組成物及びそれを用いた研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体ウエハの端面を研磨する際に使用される研磨用組成物であって、二酸化ケイ素、アルカリ化合物、水溶性高分子化合物及び水を含有し、前記二酸化ケイ素の $D_{SA}$ が40 nm以上であるとともに、前記二酸化ケイ素の $D_{95}$ を前記二酸化ケイ素の $D_5$ で除した値が3.8以下であることを特徴とする研磨用組成物。

【請求項 2】 半導体ウエハの端面を研磨する際に使用される研磨用組成物であって、二酸化ケイ素、アルカリ化合物、水溶性高分子化合物及び水を含有し、前記二酸化ケイ素の $D_{SA}$ が40 nm以上であるとともに、該 $D_{SA}$ に前記二酸化ケイ素の $D_5$ を乗じた値で前記二酸化ケイ素の $D_{95}$ を除した値が0.07以下であることを特徴とする研磨用組成物。

【請求項 3】 前記二酸化ケイ素の $D_{95}$ を前記二酸化ケイ素の $D_5$ で除した値が3.8以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の研磨用組成物。

【請求項 4】 請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて半導体ウエハの端面を研磨することを特徴とする研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体ウエハの端面を研磨する際に使用される研磨用組成物及びそれを用いた研磨方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体ウエハの製造プロセスでは、ウエハの縁部を面取りし、さらにその縁部を含むウエハ端面を研磨（エッジポリッシュ）することが一般に行なわれている。このウエハの端面に対する一連の加工は、ウエハの端面にチッピングが発生するのを抑制すること、及びエピタキシャル成長時にエッジクラウンができるのを抑制することなどを目的とするものである。

**【0003】**

半導体ウエハの端面を研磨する際に使用される研磨用組成物としては、水溶性高分子化合物を配合したものが知られている（下記特許文献1及び2参照。）。水溶性高分子化合物は、エッチポリッシュ時に飛散した研磨用組成物がウエハ表面で乾燥し、研磨用組成物に含まれる砥粒が乾燥ゲルとなって付着残留するのを、ウエハ表面の濡れ性を改善することで抑制する働きを有する。

**【0004】****【特許文献1】**

特開平11-349925号公報（段落[0035]）

**【特許文献2】**

特開2000-158329号公報（段落[0011]）

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

ところが、従来の研磨用組成物を用いてエッチポリッシュを行なった場合には、依然、研磨用組成物に含まれる砥粒が乾燥ゲルとなって付着残留することがあった。

**【0006】**

本発明はこのような実情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、砥粒が乾燥ゲルとなってウエハ表面に付着残留するのをより確実に抑制することができる研磨用組成物及びそれを用いた研磨方法を提供することにある。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、半導体ウエハの端面を研磨する際に使用される研磨用組成物であって、二酸化ケイ素、アルカリ化合物、水溶性高分子化合物及び水含有し、前記二酸化ケイ素の $D_{SA}$ が40nm以上であるとともに、前記二酸化ケイ素の $D_{95}$ を前記二酸化ケイ素の $D_5$ で除した値が3.8以下であることを要旨とする。

**【0008】**

請求項2に記載の発明は、半導体ウエハの端面を研磨する際に使用される研磨

用組成物であって、二酸化ケイ素、アルカリ化合物、水溶性高分子化合物及び水を含有し、前記二酸化ケイ素の $D_{SA}$ が40 nm以上であるとともに、該 $D_{SA}$ に前記二酸化ケイ素の $D_5$ を乗じた値で前記二酸化ケイ素の $D_{95}$ を除した値が0.07以下であることを要旨とする。

#### 【0009】

請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の研磨用組成物において、前記二酸化ケイ素の $D_{95}$ を前記二酸化ケイ素の $D_5$ で除した値が3.8以下であることを要旨とする。

#### 【0010】

請求項4に記載の発明は、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて半導体ウエハの端面を研磨することを要旨とする。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

##### （第1実施形態）

以下、本発明を具体化した第1実施形態について説明する。

#### 【0012】

本実施形態の研磨用組成物は、二酸化ケイ素、アルカリ化合物、水溶性高分子化合物及び水から構成されている。

まずはじめに、二酸化ケイ素について説明する。

#### 【0013】

二酸化ケイ素は、機械的研磨作用によって被研磨物を研磨する働きを有する。

本実施形態の研磨用組成物に含有される二酸化ケイ素は、 $D_{SA}$ が40 nm以上であること、及び、 $D_{95}$ を $D_5$ で除した値である $D_{95}/D_5$ が3.8以下であることを必須とする。二酸化ケイ素の $D_{SA}$ は、好ましくは60 nm以上、より好ましくは70 nm以上である。二酸化ケイ素の $D_{95}/D_5$ は、好ましくは3.6以下、より好ましくは3.4以下である。

#### 【0014】

$D_{SA}$ は、BET法で測定される比表面積から求められる平均一次粒子径であり、JIS Z8830「気体吸着による粉体の比表面積測定法」に準拠して測定される。

D<sub>95</sub>は、微粒子側からの積算粒子重量が全粒子重量の95%に達するときの粒子の直径、D<sub>5</sub>は、微粒子側からの積算粒子重量が全粒子重量の5%に達するときの粒子の直径である。D<sub>95</sub>及びD<sub>5</sub>は、Capillary Hydrodynamic Fractionation式粒度測定器（例えば、Matec Applied Sciences社製の「CHDF2000」）により測定される。

#### 【0015】

二酸化ケイ素には、結晶形態や製造方法が異なる種々のものが知られているが、本実施形態の研磨用組成物に含有される二酸化ケイ素としてはコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ又は沈殿法シリカが好ましく、その中でもコロイダルシリカが特に好ましい。なお、本実施形態の研磨用組成物は、二酸化ケイ素を一種類のみ含有するものであっても、二種類以上含有するものであってもよい。

#### 【0016】

本実施形態の研磨用組成物に含有される二酸化ケイ素の量は、0.1～50重量%が好ましく、1～50重量%がより好ましく、10～50重量%が最も好ましい。

#### 【0017】

次に、アルカリ化合物について説明する。

アルカリ化合物は、化学的研磨作用によって被研磨物を研磨する働きを有する。

#### 【0018】

アルカリ化合物の具体例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム等の無機アルカリ化合物；アンモニア；水酸化テトラメチルアンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム等のアンモニウム塩；メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、N-（β-アミノエチル）エタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、無水ピペラジン、ピペラジン六水和物、1-（2-アミノエチル）ピペラジン、N-メチルピペラジン等のアミンなどが挙げられる。その中でも、水酸化カ

リウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、無水ピペラジン、ピペラジン六水和物、1-(2-アミノエチル)ピペラジン又はN-メチルピペラジンが好ましく、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、無水ピペラジン又はピペラジン六水和物が特に好ましい。なお、本実施形態の研磨用組成物は、アルカリ化合物を一種類のみ含有するものであっても、二種類以上含有するものであってもよい。

#### 【0019】

本実施形態の研磨用組成物に含有されるアルカリ化合物の量は、ピペラジン及びその誘導体以外ならば、0.1～6重量%が好ましく、0.5～5重量%がより好ましく、1～4重量%が最も好ましい。無水ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン又はN-メチルピペラジンならば、0.1～10重量%が好ましく、1～9重量%がより好ましく、3～8重量%が最も好ましい。ピペラジン六水和物ならば、0.1～20重量%が好ましく、2～18重量%がより好ましく、5～16重量%が最も好ましい。

#### 【0020】

次に、水溶性高分子化合物について説明する。

水溶性高分子化合物としては、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド又はポリエチレングリコールが好ましく、その中でもヒドロキシエチルセルロースがより好ましい。なお、本実施形態の研磨用組成物は、水溶性高分子化合物を一種類のみ含有するものであっても、二種類以上含有するものであってもよい。

#### 【0021】

水溶性高分子化合物の平均分子量は、ヒドロキシエチルセルロースならば、300,000～3,000,000が好ましく、600,000～2,000,000がより好ましく、900,000～1,500,000が最も好ましい。ポリビニルアルコールならば、1,000～1,000,000が好ましく、5,000～500,000がより好ましく、10,000～300,000が最も好ましい。ポ

リエチレンオキサイドならば、20,000～50,000,000が好ましく、20,000～30,000,000がより好ましく、20,000～10,000,000が最も好ましい。ポリエチレングリコールならば、100～20,000が好ましく、300～20,000がより好ましく、1,000～20,000が最も好ましい。

#### 【0022】

本実施形態の研磨用組成物に含有される水溶性高分子化合物の量は、0.0001～0.5重量%が好ましく、0.001～0.3重量%がより好ましく、0.005～0.15重量%が最も好ましい。

#### 【0023】

次に、水について説明する。

分散媒及び溶媒としての役割を担う水は、不純物をできるだけ含まないものが好ましく、具体的にはイオン交換水をフィルター濾過したもの、あるいは蒸留水が好ましい。

#### 【0024】

続いて、上記の研磨用組成物を用いて半導体ウエハの端面を研磨する工程（エッジポリッシュ工程）を含む半導体ウエハの製造プロセスについて説明する。

半導体ウエハの製造プロセスにおいてインゴットからポリッシュドウエハが作製されるまでのウエハ加工には、スライス工程、ベベル工程、ラップ工程、エッチ工程、エッジポリッシュ工程及びポリッシュ工程が具備されている。前記ウエハ加工は、スライス工程でインゴットからウエハが切り出されるのに始まり、続くベベル工程ではウエハの縁部の面取りがなされる。続くラップ工程ではウエハ表面が粗研磨され、続くエッチ工程ではウエハの加工変質層が除去される。そして、続くエッジポリッシュ工程では前記ベベル工程で面取りされた縁部を含むウエハ端面が研磨され、続くポリッシュ工程ではウエハ表面が精密研磨される。

#### 【0025】

上記の研磨用組成物は、この一連の工程のうちエッジポリッシュ工程において使用されるものである。エッジポリッシュ工程では、ウエハ（エッチドウエハ）の端面と研磨部材を接触させて、その接触部分に研磨用組成物を供給しながらウエハ端面と研磨部材を相対摺動させることにより、ウエハの端面を研磨する。こ



のようなエッチポリッシュ工程を実現する装置としては、エッチポリッシュの際にウエハ端面と研磨部材の接触部分がほぼ点接触状態となる研磨機（例えば、スピードファム社製EP-150/200/300-IV NF）と、前記接触部分がほぼ線接触状態となる研磨機（例えば、スピードファム社製EP-300X）とがある。上記の研磨用組成物は、点接触方式と線接触方式の研磨機のいずれで用いてもよいが、特に線接触方式の研磨機で用いることが好ましい。

#### 【0026】

本実施形態によって得られる効果について、以下に記載する。

・ 半導体ウエハの製造プロセスにおけるエッチポリッシュ工程において本実施形態の研磨用組成物を用いた場合には、該研磨用組成物に含まれる砥粒である二酸化ケイ素がウエハ表面に付着したとしても容易に洗浄除去することができる。そのため、前記二酸化ケイ素が乾燥ゲルとなってウエハ表面に付着残留するのを効果的に抑制することができ、後のポリッシュ工程において前記乾燥ゲルに起因してウエハ表面にスクラッチができるのを抑制することができる。本実施形態の研磨用組成物をエッチポリッシュ工程で用いた場合に二酸化ケイ素が容易に洗浄除去される主な理由としては次の二つが考えられる。すなわち、ウエハ表面の濡れ性を改善することで洗浄による二酸化ケイ素の除去効率を向上させる水溶性高分子化合物が研磨用組成物に含有されていることと、研磨用組成物に含まれる小粒子径二酸化ケイ素の量が比較的少ないことである。

#### 【0027】

・ 小粒子径二酸化ケイ素は、高い表面活性を有するため、ウエハ表面に付着すると洗浄除去が非常に困難である。従って、乾燥ゲルの付着残留を抑制するためには、研磨用組成物に含まれる小粒子径二酸化ケイ素の量をできるだけ少なくすることが肝要である。本実施形態の研磨用組成物に含有される二酸化ケイ素は、 $DSA$ が40 nm以上であること、及び、 $D_{95}/D_5$ が3.8以下であることを必須としている。すなわち、本実施形態では、粒子径が比較的大きく而も粒度が比較的揃った二酸化ケイ素を用いるようにすることで、研磨用組成物における小粒子径二酸化ケイ素の含有量の低減を図り、ウエハ表面に付着した二酸化ケイ素の洗浄除去をより確実に容易化させている。従って、本実施形態の研磨用組成物

によれば、二酸化ケイ素が乾燥ゲルとなってウエハ表面に付着残留するのをより確実に抑制することができる。

#### 【0028】

・ 水溶性高分子化合物をヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド及びポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも一種とすれば、砥粒が乾燥ゲルとなってウエハ表面に付着残留するのを抑制する、本実施形態の研磨用組成物の効果を向上させることができる。また、ヒドロキシエチルセルロースとすれば、上記の効果をさらに向上させることができる。これは、これらの水溶性高分子化合物が砥粒とウエハ表面との間に介在すると、洗浄による砥粒の除去効率が特に向上するためと推測され、また特にヒドロキシエチルセルロースであれば前記除去効率の向上が顕著となるためと推測される。

#### 【0029】

・ 研磨用組成物における水溶性高分子化合物の含有量を0.0001重量%以上とすれば、該含有量が過少なことに起因して、砥粒が乾燥ゲルとなってウエハ表面に付着残留するのを抑制する効果が低下するのを防止することができる。また、前記含有量を0.001重量%以上とすれば上記の効果を一段と高めることができ、0.005重量%とすれば上記の効果をさらに高めることができる。

#### 【0030】

・ 研磨用組成物における水溶性高分子化合物の含有量を0.5重量%以下とすれば、該含有量が過多なことに起因して研磨用組成物の粘度が過度に増大するのを抑制することができる。また、前記含有量を0.3重量%以下とすれば上記の効果を一段と高めることができ、0.15重量%以下とすれば上記の効果をさらに高めることができる。

#### 【0031】

・ 水溶性高分子化合物の平均分子量を、ヒドロキシエチルセルロースなら30,000以上、ポリビニルアルコールなら1,000以上、ポリエチレンオキサイドなら20,000以上、ポリエチレングリコールなら100以上とすれば、該平均分子量が過小なことに起因して被研磨面のヘイズ値が増大するのを防止することができる。また、前記平均分子量を、ヒドロキシエチルセルロースなら600,000以上、ポリ

ビニルアルコールなら5,000以上、ポリエチレングリコールなら300以上とすれば、上記の効果を一段と高めることができる。さらに、前記平均分子量を、ヒドロキシエチルセルロースなら900,000以上、ポリビニルアルコールなら10,000以上、ポリエチレングリコールなら1,000以上とすれば、上記の効果をさらに高めることができる。

#### 【0032】

・ 水溶性高分子化合物の平均分子量を、ヒドロキシエチルセルロースなら3,000,000以下、ポリビニルアルコールなら1,000,000以下、ポリエチレンオキサイドなら50,000,000以下、ポリエチレングリコールなら20,000以下とすれば、該平均分子量が過大なことに起因して研磨用組成物の粘度が過度に増大するのを防止することができる。また、前記平均分子量を、ヒドロキシエチルセルロースなら2,000,000以下、ポリビニルアルコールなら500,000以下、ポリエチレンオキサイドなら30,000,000以下とすれば、上記の効果を一段と高めることができる。さらに、前記平均分子量を、ヒドロキシエチルセルロースなら1,500,000以下、ポリビニルアルコールなら300,000以下、ポリエチレンオキサイドなら10,000,000以下とすれば、上記の効果をさらに高めることができる。

#### 【0033】

・ 本実施形態の研磨用組成物に含まれる二酸化ケイ素をコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ及び沈殿法シリカから選ばれる少なくとも一種とすれば、被研磨面にスクラッチが発生するのを抑制することができる。また、コロイダルシリカとすれば、上記の効果を一段と向上させることができる。

#### 【0034】

・ 二酸化ケイ素の $D_{SA}$ を、コロイダルシリカなら1000nm以下、ヒュームドシリカなら300nm以下、沈殿法シリカなら3000nm以下とすれば、二酸化ケイ素の $D_{SA}$ が過大なことに起因して被研磨面にスクラッチが発生するのを防止することができる。また、二酸化ケイ素の $D_{SA}$ を、コロイダルシリカなら800nm以下、沈殿法シリカなら2500nm以下とすれば、上記の効果を一段と高めることができる。さらに、二酸化ケイ素の $D_{SA}$ を、コロイダルシリカなら500nm以下、沈殿法シリカなら2000nm以下とすれば、上記の効果を

さらに高めることができる。

【0035】

・ 研磨用組成物における二酸化ケイ素の含有量を0.1重量%以上とすれば、該含有量が過少なことに起因する研磨速度の極端な低下を防止することができる。また、前記含有量を1重量%以上とすれば上記の効果を一段と高めることができ、10重量%以上とすれば上記の効果をさらに高めることができる。

【0036】

・ 研磨用組成物における二酸化ケイ素の含有量を50重量%以下とすれば、該含有量が過大なことに起因して研磨用組成物の粘度が過度に増大するのを防止することができる。

【0037】

・ 研磨用組成物におけるアルカリ化合物の含有量を0.1重量%以上とすれば、該含有量が過少なことに起因する研磨速度の極端な低下を防止することができる。また、前記含有量を、ピペラジン及びその誘導体以外なら0.5重量%以上、無水ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン又はN-メチルピペラジンなら1重量%以上、ピペラジン六水和物なら2重量%以上とすれば、上記の効果を一段と高めることができる。さらに、前記含有量を、ピペラジン及びその誘導体以外なら1重量%以上、無水ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン又はN-メチルピペラジンなら3重量%以上、ピペラジン六水和物なら5重量%以上とすれば、上記の効果をさらに高めることができる。

【0038】

・ 研磨用組成物におけるアルカリ化合物の含有量を、ピペラジン及びその誘導体以外なら6重量%以下、無水ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン又はN-メチルピペラジンなら10重量%以下、ピペラジン六水和物なら20重量%以下とすれば、該含有量が過大なことに起因する研磨用組成物のゲル化及びコスト増加を防止することができる。また同時に、アルカリ化合物の含有量が過大なことに起因して被研磨面に面あれが生じるのを防止することもできる。なお、前記含有量を、ピペラジン及びその誘導体以外なら5重量%以下、無水ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン又はN-メチルピペラジンなら

9重量%以下、ピペラジン六水和物なら18重量%以下とすれば、上記の効果を一段と高めることができる。さらに、前記含有量を、ピペラジン及びその誘導体以外なら4重量%以下、無水ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン又はN-メチルピペラジンなら8重量%以下、ピペラジン六水和物なら16重量%以下とすれば、上記の効果をさらに高めることができる。

#### 【0039】

エッチポリッシュの際にウエハ端面と研磨部材の接触部分がほぼ線接触状態となる線接触方式の研磨機の場合、点接触方式の研磨機に比べてウエハの温度が高温となるので、飛散した研磨用組成物がウエハ表面で乾燥しやすく、該研磨用組成物に含まれる砥粒が乾燥ゲルとなって付着残留することが特に起こりやすい。よって、線接触方式の研磨機を用いたエッチポリッシュにおいて本実施形態の研磨用組成物を適用するようにすれば、特に顕著な効果（砥粒が乾燥ゲルとなってウエハ表面に付着残留するのを抑制する効果）を得ることができる。

#### 【0040】

##### （第2実施形態）

以下、本発明を具体化した第2実施形態について説明する。ただし、この第2実施形態の研磨用組成物は、前記第1実施形態の研磨用組成物と、二酸化ケイ素の一部の要件でのみ相違するので、その相違点を中心にして説明する。

#### 【0041】

本実施形態の研磨用組成物に含有される二酸化ケイ素は、 $D_{SA}$ が40nm以上であること、及び、 $D_{SA}$ に $D_5$ を乗じた値で $D_{95}$ を除した値である $D_{95}/D_5/D_{SA}$ が0.07以下であることを必須とする。二酸化ケイ素の $D_{SA}$ は、好ましくは60nm以上、より好ましくは70nm以上である。二酸化ケイ素の $D_{95}/D_5/D_{SA}$ は、好ましくは0.06以下、より好ましくは0.045以下である。

#### 【0042】

##### （第3実施形態）

以下、本発明を具体化した第3実施形態について説明する。ただし、この第3実施形態の研磨用組成物は、前記第1実施形態の研磨用組成物と、二酸化ケイ素の一部の要件でのみ相違するので、その相違点を中心にして説明する。

## 【0043】

本実施形態の研磨用組成物に含有される二酸化ケイ素は、 $D_{SA}$ が40 nm以上であること、 $D_{95}/D_5$ が3.8以下であること、及び、 $D_{95}/D_5/D_{SA}$ が0.07以下であることを必須とする。二酸化ケイ素の $D_{SA}$ は、好ましくは60 nm以上、より好ましくは70 nm以上である。二酸化ケイ素の $D_{95}/D_5$ は、好ましくは3.6以下、より好ましくは3.4以下である。二酸化ケイ素の $D_{95}/D_5/D_{SA}$ は、好ましくは0.06以下、より好ましくは0.045以下である。

## 【0044】

なお、前記実施形態を次のように変更して構成することもできる。

・ 前記実施形態の研磨用組成物に、従来の研磨用組成物で一般的に使用されている公知の添加剤、例えば界面活性剤やキレート剤、防腐剤等を加えてもよい。

## 【0045】

・ 前記実施形態の研磨用組成物は希釈して用いてもよい。なお、希釈して用いる場合、その希釈倍率は40倍以下が好ましく、20倍以下がより好ましく、10倍以下が最も好ましい。

## 【0046】

## 【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

表1、2に示すコロイダルシリカ、アルカリ化合物及び水溶性高分子化合物をイオン交換水に混合して実施例1～35及び比較例1～20の研磨用組成物を調製し、各例の研磨用組成物を用いて下記の研磨条件で半導体ウエハの端面を研磨（エッチポリッシュ）した。このときに、以下に示す「シミ」及び「研磨速度」について評価した結果を表1、2に示す。

## 【0047】

<研磨条件> 研磨機：スピードファム社製EP-150/200/300-IV NF、被研磨物： $\phi 8"$ （=200 mm）エッチドシリコンウエハ（P-＜100＞）、接触角度：45°、荷重：2 kg、ドラム回転数：800 rpm、ドラム上下速度：72 mm/分、ウエハ回転数：1 rpm、研磨テープ：スピードファム社製DRP

－II、研磨時間：4分、研磨用組成物の供給速度：300ml／分（循環使用）

＜シミ＞ 半導体ウエハの表面に砥粒が乾燥ゲルとなって付着残留していると、強い光を当てたときに、それがシミとして現われる。そこで、エッチポリッシュしてから純水にてスクラブ洗浄した各半導体ウエハの表面を、暗室内でハロゲンスポットライト（500キロルクス）を照射しながら目視にて観察した。そして、半導体ウエハの表面にシミが全く認められなかったものを◎、ほとんどシミが認められなかったものを○、色の薄いシミが多く認められたものを△、色の濃いシミが多く認められたものを×と評価した。

【0048】

＜研磨速度＞ エッチポリッシュの際の研磨速度を以下に示す計算式に基づいて求め、研磨速度が1.5mg／分以上のものを◎、1.0mg／分以上1.5mg／分未満のものを○、0.5mg／分以上1.0mg／分未満のものを△、0.5mg／分未満のものを×と評価した。研磨速度〔mg／分〕＝（エッチポリッシュ前のウエハの重量〔mg〕－エッチポリッシュ後のウエハの重量〔mg〕）÷研磨時間〔分〕

【0049】

【表 1】

	被研磨物	コロイダルシリカ		アルカリ化合物		水溶性高分子化合物		評価	
								シミ	研磨速度
実施例 1	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>1</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 2	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.0005wt%	○	◎
実施例 3	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 4	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.03wt%	◎	◎
実施例 5	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>3</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 6	Bare	B	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 7	Bare	C	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 8	Bare	D	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 9	Bare	E	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	○	◎
実施例 10	Bare	F	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	○	◎
実施例 11	Bare	G	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	○	○
実施例 12	Bare	A	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	○
実施例 13	Bare	A	5.8wt%	PIZ	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 14	Bare	A	5.8wt%	PCA	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	○
実施例 15	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	PVA	0.008wt%	◎	◎
実施例 16	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	PEG	0.008wt%	◎	◎
実施例 17	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	PEO	0.008wt%	◎	◎
実施例 18	Bare	A C	2.9wt% 2.9wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 19	Bare	A	5.8wt%	TMAH PIZ	0.75wt% 0.125wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 20	Bare	A	5.8wt%	PHA PCA	0.125wt% 0.125wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	○
実施例 21	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup> PVA	0.008wt% 0.008wt%	◎	◎
実施例 22	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup> PEG	0.008wt% 0.008wt%	◎	◎
実施例 23	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup> PEO	0.008wt% 0.008wt%	◎	◎
実施例 24	SiO <sub>2</sub>	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	○
実施例 25	SiO <sub>2</sub>	A	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 26	SiO <sub>2</sub>	B	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 27	SiO <sub>2</sub>	C	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 28	SiO <sub>2</sub>	D	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 29	SiO <sub>2</sub>	E	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	○	◎
実施例 30	SiO <sub>2</sub>	F	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	○	◎
実施例 31	SiO <sub>2</sub>	G	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	○	○
実施例 32	SiO <sub>2</sub>	A	5.8wt%	PIZ	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	○
実施例 33	SiO <sub>2</sub>	A	5.8wt%	PCA	0.25wt%	HEC※ <sup>2</sup>	0.008wt%	◎	◎
実施例 34	SiO <sub>2</sub>	A	5.8wt%	PIZ	0.25wt%	PEG	0.008wt%	◎	○
実施例 35	SiO <sub>2</sub>	A	5.8wt%	PCA	0.25wt%	PEO	0.008wt%	◎	◎



【0050】

【表2】

	被研磨物	コロイダルシリカ		アルカリ化合物		水溶性高分子化合物		評価	
								シミ	研磨速度
比較例1	Bare	A	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	—	—	△	◎
比較例2	Bare	H	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	—	—	×	△
比較例3	Bare	H	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※2	0.008wt%	△	△
比較例4	Bare	I	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※2	0.008wt%	△	△
比較例5	Bare	J	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※2	0.008wt%	×	×
比較例6	Bare	K	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※2	0.008wt%	△	△
比較例7	Bare	L	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	HEC※2	0.008wt%	△	△
比較例8	Bare	H	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	PVA	0.008wt%	△	△
比較例9	Bare	H	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	PEG	0.008wt%	△	△
比較例10	Bare	H	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	PEO	0.008wt%	△	△
比較例11	Bare	H	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	G	0.016wt%	×	△
比較例12	Bare	H	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	EG	0.016wt%	×	△
比較例13	Bare	H	5.8wt%	TMAH	1.5wt%	SPA	0.016wt%	×	△
比較例14	SiO <sub>2</sub>	A	5.8wt%	PHA	0.25wt%	—	—	△	◎
比較例15	SiO <sub>2</sub>	H	5.8wt%	PHA	0.25wt%	—	—	×	△
比較例16	SiO <sub>2</sub>	H	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※2	0.008wt%	△	△
比較例17	SiO <sub>2</sub>	I	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※2	0.008wt%	△	△
比較例18	SiO <sub>2</sub>	J	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※2	0.008wt%	×	×
比較例19	SiO <sub>2</sub>	K	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※2	0.008wt%	△	△
比較例20	SiO <sub>2</sub>	L	5.8wt%	PHA	0.25wt%	HEC※2	0.008wt%	△	△

なお、上記表1, 2の「被研磨物」欄に示した「Bare」はベアのシリコンウエハ、「SiO<sub>2</sub>」は酸化膜（厚さ5000Å）付のシリコンウエハの略である。「コロイダルシリカ」欄に示した「A」～「L」は、DSA、D95/D5、及びD95/D5/D<sub>SA</sub>が下記表3に示す値を有するコロイダルシリカを表わす。「アルカリ化合物」欄に示した「TMAH」は水酸化テトラメチルアンモニウム（25重量%水溶液）、「PHA」は水酸化カリウム、「PIZ」は無水ピペラジン、「PCA」は炭酸カリウムの略である。「水溶性高分子化合物」欄に示した「HEC※<sup>1</sup>」は平均分子量400,000のヒドロキシエチルセルロース、「HEC※<sup>2</sup>」は平均分子量1,200,000のヒドロキシエチルセルロース、「HEC※<sup>3</sup>」は平均分子量1,800,000のヒドロキシエチルセルロースを表わす。同欄に示した「PVA」は平均分子量60,000のポリビニルアルコール、「PEG」は平均分子量10,0

00のポリエチレングリコール、「PEO」は平均分子量200,000のポリエチレンオキサイド、「G」はグリセリン、「EG」はエチレングリコール、「SPA」は平均分子量10,000~20,000のポリアクリル酸ナトリウムを表わす。

## 【0051】

【表3】

コロイダルシリカ	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
$D_{SA}$ ( $\mu m$ )	80	80	550	91	67	60	55	55	60	25	31	35
$D_{95}/D_5$	3.3	2.8	3.6	3.2	3.1	3.2	3.7	4.1	5.2	4.4	2.7	3.9
$D_{95}/D_5/D_{SA}$	0.041	0.035	0.006	0.036	0.046	0.053	0.067	0.075	0.087	0.176	0.086	0.111

上記表1, 2に示すように、実施例1~35の研磨用組成物を用いてエッチポリッシュした半導体ウエハの表面にはシミが全く又はほとんど認められなかった。よって、前記半導体ウエハの表面には乾燥ゲルとなって付着残留する砥粒（コロイダルシリカ）が全く又はほとんどないといえる。このことから、砥粒が乾燥ゲルとなってウエハ表面に付着残留するのを抑制する効果を、実施例1~35の研磨用組成物が有していることは明らかである。

## 【0052】

次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

- 前記二酸化ケイ素の $D_{SA}$ に前記二酸化ケイ素の $D_5$ を乗じた値で前記二酸化ケイ素の $D_{95}$ を除した値が0.07以下であることを特徴とする請求項1に記載の研磨用組成物。

## 【0053】

- 前記水溶性高分子化合物が、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド及びポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

## 【0054】

- 前記水溶性高分子化合物が、ヒドロキシエチルセルロースであることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

- 1リットル当たり前記水溶性高分子化合物を0.0001重量%以上含有することを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

物。

【 0 0 5 5 】

・ 請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて半導体ウエハの端面を研磨するエッジポリッシュ工程を具備することを特徴とする半導体ウエハの製造方法。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、砥粒が乾燥ゲルとなってウエハ表面に付着残留するのをより確実に抑制することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エッチポリッシュの後に砥粒が乾燥ゲルとなってウエハ表面に付着残留するのをより確実に抑制することができる研磨用組成物及びそれを用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】 二酸化ケイ素、アルカリ化合物、水溶性高分子化合物及び水から研磨用組成物を調製する。ただし、二酸化ケイ素の $D_{SA}$ は40 nm以上であり、なおかつ、二酸化ケイ素の $D_{95}$ を二酸化ケイ素の $D_5$ で除した値は3.8以下、あるいは、二酸化ケイ素の $D_{SA}$ に二酸化ケイ素の $D_5$ を乗じた値で二酸化ケイ素の $D_{95}$ を除した値は0.07以下である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 4 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 6 7 0 2 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年   8 月 2 0 日  
   [変更理由]            新規登録  
      住 所            愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1  
      氏 名            不二見研磨材工業株式会社
  
2. 変更年月日            1 9 9 1 年 1 0 月 3 0 日  
   [変更理由]            名称変更  
      住 所            愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1  
      氏 名            株式会社フジミインコーポレーテッド